

518,098
Rec'd PCT/PTO 14 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018580 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 201/00,
5/44

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007378

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juli 2003 (09.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 36 350.1 8. August 2002 (08.08.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HARTUNG, Michael [DE/DE]; Zu den 3 Linden 1 a, 59590 Geseke (DE). HEIMANN, Ulrich [DE/DE]; Schlagholz 28, 48165 Münster (DE). GROBE-BRINKHAUS, Karl-Heinz [DE/DE]; Hagenstr. 90, 48301 Nottuln (DE). REUTER, Hardy [DE/DE]; An der Vogelrute 28, 48167 Münster (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTROPHORETIC PAINT CONTAINING BISMUTH COMPONENTS

(54) Bezeichnung: BISMUTVERBINDUNGEN ENTHALTENDE ELEKTROTAUHLACKE (ETL)

(57) Abstract: The invention relates to electrophoretic paint containing bismuth components (ETL), comprising (A) at least one self cross-linking and/or external cross-linking bonding agent having (potentially) cationic or anionic groups and reactive functional groups which can engage in thermal cross-linking reactions (i) with each other or with complementary reactive functional groups in the self cross-linking bonding agent or (ii) with the complementary functional reactive groups in the cross-linking agents (B) in the case of an external cross-linking bonding agent. The inventive electrophoretic paint also contains (B), optionally, at least one cross-linking agent containing the complimentary reactive functional groups, and (C) bismuth subsalicylate of the total formula C7H5O4Bi.

(57) Zusammenfassung: Bismutverbindungen enthaltende Elektrottauchlacke (ETL), enthaltend (A) mindestens ein selbstvernetzendes und/oder fremdvernetzendes Bindemittel mit (potentiell) kationischen oder anionischen Gruppen und reaktiven funktionellen Gruppen, die (i) mit sich selbst oder mit im selbstvernetzenden Bindemittel vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder (ii) im Falle des fremdvernetzenden Bindemittels mit in Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppenthermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, (B) gegebenenfalls mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, und (C) Bismutsubsallylat der Summenformel C7H5O4Bi.

WO 2004/018580 A1

Bismutverbindungen enthaltende Elektrottauchlacke (ETL)

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, Bismutverbindungen enthaltende Elektrottauchlacke (ETL). Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die
5 Herstellung neuer, Bismutverbindungen enthaltender ETL. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, Bismutverbindungen enthaltenden ETL für die Herstellung von Elektrottauchlackierungen.

10 ETL, die Bismutverbindungen als Katalysatoren enthalten, sind bekannt. Die Bismutverbindungen zeichnen sich neben ihrer hohen Aktivität auch durch eine im Vergleich zu den Zinnverbindungen geringere Toxizität aus.

So sind in DE 25 41 234 salze (Carboxylate) u.a. des Bismuts als Här-
15 tungskatalysatoren für Elektrottauchlacke beschrieben.

Aus der EP 0 509 437 sind Elektrottauchlacke, die über blockierte Isocyanatgruppen vernetzen, bekannt, die mindestens ein Dialkylsalz aromatischer Carbonsäuren und mindestens eine Bismut- oder Zirkonverbindung
20 enthalten.

In EP 0 642 558 werden allerdings die für den Einsatz in Elektrottauchlacken möglichen Bismutverbindungen deutlich eingeschränkt, da die leicht verfügbaren Salze längerkettiger Säuren, wie z.B. Bismutoctanoat und
25 Bismutneodekanoat beim Einsatz in kationischen Bindemitteln Störungen durch ölartige Ausscheidungen verursachen. Desweiteren sollen anorganische Bismutverbindungen durch Einmischen in das Bindemittel oder in eine Pigmentpaste nur schlecht verteilbar und in dieser Form nur wenig katalytisch wirksam sein.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 690 106 A 1 sind wasserlösliche Bismutverbindungen enthaltende Zusammensetzungen bekannt, die als Katalysatoren für die Härtung von ETL geeignet sind. Sie enthalten ein Epoxid-Amin-Addukt in einer solchen Menge, daß das Verhältnis der
5 Anzahl der Bismut-Atome zur Anzahl der beta-Hydroxyamingruppen des Epoxid-Amin-Addukts 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt. Die zur Herstellung der Bismutverbindungen verwendete Säure wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß auf 1 Mol Bismut zwischen 0,1 und weniger als 2 Mol dissoziierbare Protonen kommen. Als Säure kann unter zahlreichen anderen
10 auch Salicylsäure eingesetzt werden. Nähere Angaben fehlen allerdings; in den Beispielen wird lediglich Dimethylolpropionsäure verwendet.

In dem europäischen Patent EP 0 739 389 wird ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung einer korrosionsschützenden Lackierung mittels Elektrotauchlackierung beschrieben, in dem der Elektrotauchlack Bismutlactat
15 oder Bismutdimethylolpropionat enthält. In der prioritätsbegründenden Schrift DE 43 30 002 werden weitere mögliche Bismutverbindungen u.a. Bismutsalicylat erwähnt, jedoch fehlen hier nähere Angaben, insbesondere werden in den Beispielen nur die Salze der Milchsäure und Dimethylolpropionsäure eingesetzt. Bismutsubsali-
20 cylat wird nicht erwähnt.

In DE 100 01 222 wird die Verwendung von kolloidalem Bismut zur Verbesserung des Korrosionsschutzes vorn Elektrotauchlacken erwähnt. Auch hier werden Bismutsalze aliphatischer Carbonsäuren eingesetzt.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Bismutverbindungen enthaltende Elektrotauchlacke (ETL) zu finden, welche die in der EP 0 642 558 beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht besitzen, sondern eine einfache und stabile Einarbeitung der Bismutverbindungen in
30 den Elektrotauchlack ermöglichen und die hieraus hergestellten Elektro-

tauchlacke einen guten Verlauf haben, frei von Oberflächenstörungen sind und einen guten Korrosionsschutz gewährleisten.

Demgemäß wurden die neuen, Bismutverbindungen enthaltenden Elektro-
5 tauchlacke (ETL) gefunden, enthaltend

(A) mindestens ein selbstvernetzendes und/oder fremdvernetzendes Bindemittel mit (potentiell) kationischen oder anionischen Gruppen und reaktiven funktionellen Gruppen, die

10

(i) mit sich selbst oder mit im selbstvernetzenden Bindemittel vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder

15

(ii) im Falle des fremdvernetzenden Bindemittels mit in Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen

thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,

20

(B) gegebenenfalls mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, und

(C) wasserunlösliches, pulverförmiges Bismutsubsalicylat der Summen-
25 formel $C_7H_5O_4Bi$.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe mit Hilfe der erfindungsgemäßen ETL gelöst werden konnte. Ins-
30 besondere war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen ETL sich einfach herstellen ließen, lagerstabil waren, eine optimale Teilchengröße

der dispergierten Bestandteile aufwiesen und sehr gut filtrierbar waren. Sie ließen sich in einfacher Weise problemlos elektrophoretisch auf elektrisch leitfähigen Substraten abscheiden. Die resultierenden Elektrotauchlackierungen hatten einen guten Verlauf, waren frei von Oberflächenstörungen und Stippen und boten einen hervorragenden Korrosionsschutz und Kantenschutz. In einem besonderen Anwendungsfall können die abgeschiedenen, nicht oder nur partiell gehärteten Schichten der erfindungsgemäßen ETL naß-in-naß mit wäßrigen Beschichtungsstoffen, wie Wasserprimer oder Wasserfüller, störungsfrei überschichtet und danach
10 gemeinsam mit diesen eingebrannt werden.

Die erfindungsgemäßen ETL weisen vorzugsweise einen Festkörpergehalt von 5 bis 50, bevorzugt 5 bis 35, Gew.-% auf. Hierbei ist unter »Festkörper« der Anteil eines ETL zu verstehen, der die hieraus hergestellte Elektrotauchlackierung aufbaut.
15

Die erfindungsgemäßen ETL enthalten mindestens ein Bindemittel (A).

Die Bindemittel (A) können selbstvernetzend und/oder fremdvernetzend
20 sein.

Selbstvernetzende Bindemittel (A) enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit sich selbst und/oder mit in den selbstvernetzenden Bindemitteln (A) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen
25 thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Fremdvernetzende Bindemittel (A) enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit in Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.
30

Vorzugsweise wird mindestens ein fremdvernetzendes Bindemittel (A) in Kombination mit mindestens einem Vernetzungsmittel (B) eingesetzt.

Das Bindemittel (A) enthält kationische und/oder potentiell kationische Gruppen. Bindemittel (A) dieser Art werden in kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken (KTL) eingesetzt.

Beispiele geeigneter potentiell kationischer Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phosgingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter kationischer Gruppen sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quarternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quarternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quarternäre Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber quarternäre Ammoniumgruppen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für die potentiell kationischen Gruppen sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure.

25

Beispiele geeigneter Bindemittel (A) für KTL sind aus den Druckschriften EP 0 082 291 A 1, EP 0 234 395 A 1, EP 0 227 975 A 1, EP 0 178 531 A 1, EP 0 333 327, EP 0 310 971 A 1, EP 0 456 270 A 1, US 3,922,253 A, EP 0 261 385 A 1, EP 0 245 786 A 1, EP 0 414 199 A 1, EP 0 476 514 A 1, EP 0 817 684 A 1, EP 0 639 660A 1, EP 0 595 186 A 1, DE 41 26 476 A 1, WO 98/33835, DE 33 00 570 A 1, DE 37 38 220 A 1, DE 35 18 732

A 1 oder DE 196 18 379 A 1 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um primäre, sekundäre, tertiäre oder quarternäre Amino- oder Ammoniumgruppen und/oder tertiäre Sulfoniumgruppen enthaltende Harze (A) mit Aminzahlen vorzugsweise zwischen 20 und 250 mg KOH/g und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 300 bis 10.000 Dalton. Insbesondere werden Amino(meth)acrylatharze, Amonoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte verwendet.

Alternativ kann das Bindemittel (A) anionische und/oder potentiell anionische Gruppen enthalten. Bindemittel (A) dieser Art werden in anionisch abscheidbaren Elektrotauchlacken (ATL) eingesetzt.

Beispiele geeigneter potentiell anionischer Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter anionischer Gruppen sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für die potentiell anionischen Gruppen sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen.

Beispiele geeigneter Bindemittel (A) für ATL sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 28 24 418 A 1 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Polyester, Epoxydharzester, Poly(meth)acrylate, Maleinatöle oder Polybutadienöle mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von
5 300 bis 10.000 Dalton und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g.

Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der potentiell kationischen oder potentiell anionischen Gruppen eines Bindemittels (A)
10 neutralisiert werden.

Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

15

Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind blockierte Isocyanatgruppen, Hydroxymethylen- und Alkoxymethylengruppen, vorzugsweise Methoxymethylen- und Butoxymethylengruppen und insbesondere Methoxymethylengruppen. Bevorzugt werden blockierte
20 Isocyanatgruppen verwendet. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die nachstehend beschriebenen.

Vorzugsweise werden KTL als ETL eingesetzt.

25 Der Gehalt der erfindungsgemäßen ETL an den vorstehend beschriebenen Bindemitteln (A) richtet sich vor allem nach ihrer Löslichkeit und Dispergierbarkeit im wäßrigen Medium und nach ihrer Funktionalität hinsichtlich der Vernetzungsreaktionen mit sich selbst oder den Bestandteilen (B) und kann daher vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fach-
30 wissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche leicht festgelegt werden.

Als Vernetzungsmittel (B) kommen alle üblichen und bekannten Vernetzungsmittel in Betracht, die geeignete komplementäre reaktive funktionelle Gruppen enthalten. Vorzugsweise werden die Vernetzungsmittel (B) aus
5 der Gruppe, bestehend aus blockierten Polyisocyanaten, Melamin-Formaldehyd-Harzen, Tris(alkoxycarbonylamino)triazinen und Polyepoxiden, ausgewählt. Bevorzugt werden die Vernetzungsmittel (B) aus der Gruppe, bestehend aus blockierten Polyisocyanaten und hoch reaktiven Melamin-Formaldehyd-Harzen, ausgewählt. Besonders bevorzugt werden
10 die blockierten Polyisocyanate eingesetzt.

Die blockierten Polyisocyanate (B) werden aus üblichen und bekannten Lackpolyisocyanaten mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen hergestellt.

15

Bevorzugt werden Lackpolyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5.000 und insbesondere 100 bis 2.000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Außerdem können die Lackpolyisocyanate in üblicher und bekannter Weise
20 hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Lackpolyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken,
25 Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Lackpolyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate, die aus üblichen
30 und bekannten Diisocyanaten erhältlich sind. Vorzugsweise werden als Diisocyanate Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-

- Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (BIC), Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthalindiisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.
- 10 Beispiele für geeignete Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate (B) sind
- i) Phenole, wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxytoluol;
 - ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
 - 20 iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
 - iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- 5 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleinimid;
- 10 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 15 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 20 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- 25 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methyl-ethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 30

xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder

xvi) substituierte Pyrazole, Imidazole oder Triazole; sowie

5

xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen ETL an den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (B) richtet sich vor allem nach ihrer Funktionalität hinsichtlich der Vernetzungsreaktionen mit den Bestandteilen (A) und kann daher vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche leicht festgelegt werden.

15 Erfindungsgemäß enthalten die erfindungsgemäßen ETL ein wasserunlösliches, pulverförmiges Bismutsubsalcylat (C) der Summenformel $C_7H_5O_4Bi$. Es hat einen Bismutgehalt nach DAB7 von 56,5 bis 60 Gew.-%. Das Bismutsubsalcylat (C) ist eine handelsübliche Verbindung und wird beispielsweise von der Firma MCP HEK GmbH, Lübeck, vertrieben. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen ETL, bezogen auf ihren Festkörper, 0,05 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 4 und insbesondere 0,2 bis 3 Gew.-% Bismutsubsalcylat (C).

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen ETL noch mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (D), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus von Bismutsubsalcylat (C) verschiedenen Katalysatoren; Pigmenten; Antikrateradditiven; Polyvinylalkoholen; thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorbern und reversiblen Radikalfängern (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedenden ("lange") organischen Lösemitteln; 25 Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisati-

onsinhibitoren; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Flammenschutzmitteln; Korrosionssinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln, in wirksamen Mengen enthalten.

5

Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (D) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, beschrieben.

10

Vorzugsweise werden Pigmente als Zusatzstoffe (D) eingesetzt. Vorzugsweise werden die Pigmente (D) aus der Gruppe, bestehend aus üblichen und bekannten farbgebenden, effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden, fluoreszierenden, füllenden und korrosionshemmenden organischen und anorganischen Pigmenten, ausgewählt.

15

Die erfindungsgemäßen ETL werden durch Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer hergestellt. Dabei werden die Pigmente vorzugsweise in der Form von Pigmentpasten oder Pigmentpräparationen in die ETL eingearbeitet (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Pigmentpräparationen«, Seite 452). Ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen verwendenden Bismutsubsalicylats (C) ist, daß es sich hervorragend in die Pigmentpasten und die erfindungsgemäßen ETL einarbeiten läßt.

25

30

Die Applikation der erfindungsgemäßen ETL erfolgt in üblicher und bekannter Weise, indem ein elektrisch leitfähiges Substrat in ein erfindungsgemäßes Elektrotauchlackbad getaucht wird, das Substrat als Kathode oder Anode, vorzugsweise als Kathode, geschaltet wird, durch Gleichstrom eine ETL-Schicht auf dem Substrat abgeschieden wird, das beschichtete Substrat aus dem Elektrotauchlackbad entfernt wird und die abgeschiedene ETL-Schicht in üblicher und bekannter Weise thermisch gehärtet (eingebrannt) wird. Die resultierende Elektrotauchlackierung kann anschließend mit einem Füller oder einer Steinschlagschutzgrundierung und einem Unidecklack oder alternativ mit einem Basislack und einem Klarlack nach dem Naß-in-naß-Verfahren überschichtet werden. Die Füllerschicht oder Schicht aus der Steinschlagschutzgrundierung sowie die Unidecklacksschicht werden vorzugsweise jede für sich eingebrannt. Die Basislacksschicht und die Klarlacksschicht werden vorzugsweise gemeinsam eingebrannt. Es resultieren Mehrschichtlackierungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften

Alternativ können die Mehrschichtlackierungen nach Naß-in-naß-Verfahren hergestellt werden, bei denen die abgeschiedene ETL-Schicht nicht oder nur partiell thermisch gehärtet und gleich mit den weiteren Beschichtungsstoffen, insbesondere wäßrigen Beschichtungsstoffen, überschichtet wird, wonach sie mit mindestens einer der Schichten aus den Beschichtungsstoffen (ETL-Schicht + Füllerschicht; ETL-Schicht + Füllerschicht + Unidecklacksschicht; ETL-Schicht + Füller-Schicht + Basislacksschicht oder ETL-Schicht + Füller-Schicht + Basislacksschicht + Klarlacksschicht) gemeinsam eingebrannt wird. Auch hierbei resultieren Mehrschichtlackierungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften, wobei die Herstellverfahren besonders wirtschaftlich und energiesparend sind. Dabei zeigt es sich, daß sich die erfindungsgemäßen ETL-Schichten besonders gut störungsfrei naß-in-naß überschichten lassen.

In allen Fällen werden erfindungsgemäße Elektrotauchlackierungen erhalten, die einen sehr guten Verlauf zeigen, frei von Oberflächenstörungen und Stippen sind und einen hervorragenden Korrosionsschutz und Kantenschutz bieten.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

10

Die Herstellung eines Vernetzungsmittels für einen KTL

In einem Reaktor werden 10.462 Teile Isomere und höherfunktionelle Oligomere auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Equivalentgewicht von 135 g/equ (Lupranat® M20S der Fa. BASF AG; NCO-Funktionalität ca. 2,7; Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter 5%) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Man gibt 20 Teile Dibutylzinndilaurat zu und tropft 9626 Teile Butyldi-
glykol so zu, daß die Produkttemperatur unter 60°C bleibt. Nach Ende der
Zugabe wird die Temperatur weitere 60 Minuten bei 60°C gehalten und
ein NCO-Equivalentgewicht von 1.120 g/equ bestimmt (bezogen auf Fest-
anteile). Nach Anlösung in 7.737 Teilen Methylisobutylketon und Zugabe
von 24 Teilen Dibutylzinndilaurat werden 867 Teile geschmolzenes Tri-
methyloolpropan so zugegeben, daß eine Produkttemperatur von 100°C
nicht überschritten wird. Nach Zugabeende läßt man weitere 60 Minuten
nachreagieren. Man kühlt auf 65°C ab und verdünnt gleichzeitig mit 963
Teilen n-Butanol und 300 Teilen Methylisobutylketon. Der Feststoffgehalt
liegt bei 70,1% (1 Std. bei 130°C).

30

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines Vorprodukts der Aminkomponente für ein KTL-Bindemittel

5

Aus einer 70%-igen Lösung von Diethylentriamin in Methylisobutylketon wird bei 110 bis 140°C das Reaktionswasser entfernt. Anschließend wird mit Methylisobutylketon verdünnt bis die Lösung ein Aminequivalentgewicht von 131 g/equ aufweist.

10

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung einer wäßrigen Dispersion, enthaltend ein Bindemittel und das Vernetzungsmittel aus Herstellbeispiel 1

15

In einem Reaktor werden 5.797 Teile Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) von 188 g/equ zusammen mit 1.320 Teilen Bisphenol A, 316 Teilen Dodecylphenol, 391 Teilen p-Kresol und 413 Teilen Xylol unter Stickstoffatmosphäre auf 125°C aufgeheizt und 10 Minuten gerührt. Anschließend heizt man auf 130°C und gibt 22 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zu. Bei dieser Temperatur wird der Reaktionsansatz gehalten, bis das EEW einen Wert von 814 g/equ erreicht hat.

25

Man gibt nun 7.810 Teile des Vernetzungsmittels gemäß dem Herstellbeispiel 1 hinzu und hält bei 100°C. Eine halbe Stunde nach Vernetzerzugabe werden 198 Teile Butylglykol und 1.002 Teile sec-Butanol zugesetzt. Unmittelbar anschließend wird eine Mischung von 481 Teilen des Vorprodukts gemäß Beispiel 2 und 490 Teilen Methylethanolamin in den Reaktor gegeben und der Ansatz auf 100°C temperiert. Nach einer weiteren hal-

30

ben Stunde erhöht man die Temperatur auf 105°C und gibt 150 Teile N,N-Dimethylaminopropylamin zu.

45 Minuten nach Aminzugabe setzt man 879 Teile Plastilit® 3060 (Propylenglykolverbindung, Fa. BASF) und 45 Teile eines üblichen Additivs zu, verdünnt mit einem Gemisch von 490 Teilen Propylenglykolphenylether und 196 Teilen sec-Butanol; und kühlt auf 95°C ab.

Nach 10 Minuten werden 14.930 Teile des Reaktionsgemischs in ein Dispergiergefäß überführt. Dort gibt man unter Rühren 455 Teile Milchsäure (88%-ig in Wasser), gelöst in 6.993 Teilen Wasser zu. Anschließend wird 20 Minuten homogenisiert, bevor mit weiteren 12.600 Teilen Wasser weiter verdünnt wird.

Durch Destillation im Vakuum werden die flüchtigen Lösemittel entfernt und anschließend mengengleich durch Wasser ersetzt.

Die Dispersion besitzt folgende Kennzahlen:

20 Feststoffgehalt:	31,9% (1 Stunde bei 130°C)
Basengehalt:	0,69 mequ/g Festkörper
Säuregehalt:	0,32 mequ/g Festkörper
pH:	6,2
Teilchengröße:	113 nm

25

30

Herstellbeispiel 4

Die Herstellung einer wäßrigen Lösung eines Reibharzes

5 Herstellbeispiel 4.1

Die Herstellung einer Epoxid-Amin-Addukt-Lösung

Gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/09917, Beispiel 1.3,
10 Reibharz A3, wird eine organisch-wäßrige Lösung eines Epoxid-Amin-Addukts hergestellt, indem man in einer ersten Stufe 2.598 Teile Bisphenol-A-diglycidylether (Epox-Equivalentgewicht (EEW): 188 g/equ), 787 Teile Bisphenol-A, 603 Teile Dodecylphenol und 206 Teile Butylglykol in Gegenwart von 4 Teilen Triphenylphosphin bei 130°C bis zu einem EEW
15 von 865 g/equ reagieren läßt. Während des Abkühlens wird mit 849 Teilen Butylglykol und 1.534 Teilen D.E.R. 732 (Polypropylen glykoldiglycidylether der Fa. DOW Chemical) verdünnt und bei 90°C mit 266 Teilen 2,2'-Aminoethoxyethanol und 212 Teilen N,N-Dimethylaminopropylamin weiterreagiert. Nach 2 Stunden ist die Viskosität der Harzlösung konstant (5,3
20 dPas; 40%-ig in Solvenon® PM (Methoxypropanol der Fa. BASF AG); Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C). Man verdünnt mit 1.512 Teilen Butylglykol und teilneutralisiert die Basengruppen mit 201 Teilen Eisessig, verdünnt weiter mit 1.228 Teilen entionisiertem Wasser und trägt aus. Man erhält so eine 60%-ige wäßrig-organische Harzlösung, deren 10%-ige
25 Verdünnung einen pH von 6,0 aufweist.

Die Epoxid-Amin-Addukt-Lösung wird im folgenden zur Herstellung einer wäßrigen Lösung und/oder Dispersion eines Reibharzes eingesetzt.

Beispiel 1

Die Herstellung einer Pigmentpaste, enthaltend Bismutsubsalicylat

- 5 Es werden zunächst 28.000 Teile Wasser und 25.000 Teile der in Herstellbeispiel 4.1 beschriebenen Harzlösung vorgemischt. Dann werden 500 Teile Ruß, 6.700 Teile Extender ASP 200, 37.300 Teile Titandioxid (TI-PURE® 900, DuPont) und 2.500 Teile Bismutsubsalicylat vorgemischt und einer Rührwerksmühle vom Typ ZKW zugeführt. Die Mischung wird in
- 10 Kreisfahrweise solange dispergiert, bis eine Hegman-Feinheit von 12 µm erreicht ist.

Es wird eine stabile Pigmentpaste erhalten, die auch nach zweimonatiger Lagerung bei 40°C nicht sedimentiert.

15

Beispiel 2

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen KTL und einer erfindungsgemäßen Elektrotacklackierung

20

- Es wird ein Elektrotacklackbad aus 2053 Gewichtsteilen deionisierten Wassers, 2348 Gewichtsteile der Dispersion des Herstellbeispiels 3 und 599 Gewichtsteile der Pigmentpaste des Beispiels 1 hergestellt. Der so erhaltene Elektrotacklack hat einen Festkörperanteil von ca. 20% mit ei-
- 25 nem Aschegehalt von 25%. Die Teilchengröße der dispergierten Bestandteile ist dem Verwendungszweck optimal angepasst. Der Elektrotacklack ist sehr gut filtrierbar und von hoher Resistenz gegenüber dem Befall durch Mikroorganismen.
- 30 Nach Abscheidung bei 300-330 V bei einer Badtemperatur von 30°C und Einbrennen (15 min.; Objekttemperatur 175°C) werden auf nicht passivie-

rend gespülten, phosphatierten Stahltafeln (BO 26 W 42 OC, Chemetall) glatte Filme mit einer Schichtdicke von 20-22 mm erhalten. Oberflächenstörungen und Stippen sind nicht zu beobachten. Korrosionsschutz und Kantenschutz sind hervorragend [Klimawechseltest: Unterwanderung am
5 Ritz (10 Zyklen): 1,2 mm; Kantenrost Note: 1 bis 2 (1 = beste Note, 5 = schlechteste Note)].

Patentansprüche

1. Bismutverbindungen enthaltende Elektrottauchlacke (ETL), enthaltend

5

(A) mindestens ein selbstvernetzendes und/oder fremdvernetzendes Bindemittel mit (potentiell) kationischen oder anionischen Gruppen und reaktiven funktionellen Gruppen, die

10

(i) mit sich selbst oder mit im selbstvernetzenden Bindemittel vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder

15

(ii) im Falle des fremdvernetzenden Bindemittels mit in Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen

thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,

20

(B) gegebenenfalls mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, und

(C) Bismutsubsallylat der Summenformel $C_7H_5O_4Bi$.

25

2. ETL nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bismutsubsallylat (C) wasserunlöslich und/oder pulverförmig ist.

30

3. ETL nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bismutsubsallylat (C) einen Bismutgehalt von 56,5 bis 60 Gew.-% hat.

4. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf seinen Festkörper, 0,05 bis 5 Gew.-% Bismutsubsallylat (C) enthalten.
- 5
5. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) (potentiell) kationische Gruppen enthält.
6. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven funktionellen Gruppen Hydroxylgruppen sind.
- 10
7. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen blockierte Isocyanatgruppen sind.
- 15
8. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittel (B) blockierte Polyisocyanate sind.
9. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Zusatzstoff (D) enthalten.
- 20
10. ETL nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff (D) ein Pigment ist.
- 25
11. ETL nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente (D) aus der Gruppe, bestehend aus farbgebenden, effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden, fluoreszierenden, füllenden und korrosionshemmenden organischen und anorganischen Pigmenten, ausgewählt werden.

12. Verwendung der ETL gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Elektrotauchlackierungen und/oder Mehrschichtlackierungen nach Naß-in-naß-Verfahren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/07378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D201/00 C09D5/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 30 002 C (HERBERTS GMBH) 23 March 1995 (1995-03-23) cited in the application page 3, line 53-64; claims 1-10 -----	1-12
A	WO 93 24578 A (URBANO EDMUND ;SCHIPFER RUDOLF (AT); SCHMOELZER GERHARD (AT); VIAN) 9 December 1993 (1993-12-09) page 11; claim 1; example 7 -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2003

Date of mailing of the international search report

27/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/07378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4330002	C	23-03-1995	DE 4330002 C1 23-03-1995
		AT 166377 T	15-06-1998
		BR 9407384 A	29-10-1996
		CA 2170878 A1	16-03-1995
		CN 1132519 A ,B	02-10-1996
		CZ 9600631 A3	14-08-1996
		DE 59406057 D1	25-06-1998
		WO 9507319 A1	16-03-1995
		EP 0739389 A1	30-10-1996
		ES 2116615 T3	16-07-1998
		JP 3221882 B2	22-10-2001
		JP 9502225 T	04-03-1997
		SI 739389 T1	31-08-1998
		US 5702581 A	30-12-1997
		ZA 9406731 A	20-04-1995
WO 9324578	A	09-12-1993	AT 397820 B 25-07-1994
		AT 399889 B	25-08-1995
		AT 112292 A	15-11-1993
		WO 9324578 A2	09-12-1993
		AU 666385 B2	08-02-1996
		AU 4293693 A	30-12-1993
		BG 61038 B1	30-09-1996
		BG 99193 A	29-09-1995
		BR 9306440 A	30-06-1998
		CA 2118124 A1	30-11-1993
		CN 1079236 A ,B	08-12-1993
		CZ 9402796 A3	15-03-1995
		DE 59303987 D1	31-10-1996
		EP 0642558 A1	15-03-1995
		ES 2092824 T3	01-12-1996
		GR 3021166 T3	31-12-1996
		HU 70871 A2	28-11-1995
		JP 2951406 B2	20-09-1999
		JP 7506870 T	27-07-1995
		KR 157077 B1	18-02-1999
		MX 9303117 A1	01-11-1993
		PL 171420 B1	30-04-1997
		RO 115061 B1	29-10-1999
		RU 2109783 C1	27-04-1998
		SI 9300285 A ,B	31-12-1993
		SK 141594 A3	10-05-1995
		US 5554700 A	10-09-1996
		ZA 9302977 A	28-12-1993
		AT 257192 A	15-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/07378

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSSTANDES
IPK 7 C09D201/00 C09D5/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 30 002 C (HERBERTS GMBH) 23. März 1995 (1995-03-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 53-64; Ansprüche 1-10 ---	1-12
A	WO 93 24578 A (URBANO EDMUND ;SCHIPFER RUDOLF (AT); SCHMOELZER GERHARD (AT); VIAN) 9. Dezember 1993 (1993-12-09) Seite 11; Anspruch 1; Beispiel 7 -----	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT//03/07378

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4330002	C	23-03-1995	DE 4330002 C1 23-03-1995
		AT 166377 T 15-06-1998	
		BR 9407384 A 29-10-1996	
		CA 2170878 A1 16-03-1995	
		CN 1132519 A ,B 02-10-1996	
		CZ 9600631 A3 14-08-1996	
		DE 59406057 D1 25-06-1998	
		WO 9507319 A1 16-03-1995	
		EP 0739389 A1 30-10-1996	
		ES 2116615 T3 16-07-1998	
		JP 3221882 B2 22-10-2001	
		JP 9502225 T 04-03-1997	
		SI 739389 T1 31-08-1998	
		US 5702581 A 30-12-1997	
		ZA 9406731 A 20-04-1995	
WO 9324578	A	09-12-1993	AT 397820 B 25-07-1994
			AT 399889 B 25-08-1995
			AT 112292 A 15-11-1993
			WO 9324578 A2 09-12-1993
			AU 666385 B2 08-02-1996
			AU 4293693 A 30-12-1993
			BG 61038 B1 30-09-1996
			BG 99193 A 29-09-1995
			BR 9306440 A 30-06-1998
			CA 2118124 A1 30-11-1993
			CN 1079236 A ,B 08-12-1993
			CZ 9402796 A3 15-03-1995
			DE 59303987 D1 31-10-1996
			EP 0642558 A1 15-03-1995
			ES 2092824 T3 01-12-1996
			GR 3021166 T3 31-12-1996
			HU 70871 A2 28-11-1995
			JP 2951406 B2 20-09-1999
			JP 7506870 T 27-07-1995
			KR 157077 B1 18-02-1999
			MX 9303117 A1 01-11-1993
			PL 171420 B1 30-04-1997
			RO 115061 B1 29-10-1999
			RU 2109783 C1 27-04-1998
			SI 9300285 A ,B 31-12-1993
			SK 141594 A3 10-05-1995
			US 5554700 A 10-09-1996
			ZA 9302977 A 28-12-1993
			AT 257192 A 15-12-1994